

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-003297
 (43) Date of publication of application : 09.01.2002

(51) Int.CI.

C30B 29/16
 H01L 27/04
 H01L 21/822
 H01L 39/02
 H01L 39/22

(21) Application number : 2000-194688 (71) Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD
 (22) Date of filing : 28.06.2000 (72) Inventor : KONISHI YOSHINORI

(30) Priority

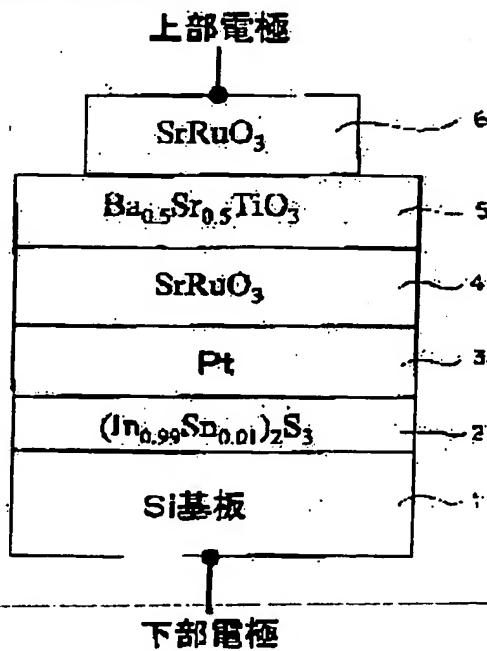
Priority number : 2000120908 Priority date : 21.04.2000 Priority country : JP

(54) OXIDE THIN FILM ELEMENT AND ITS PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a oxide thin film element in which a functional oxide thin film consisting of a high quality oxide epitaxial layer is grown on a substrate of a Si single crystal and its production method.

SOLUTION: A oxide thin film is epitaxially grown on such a metal sulfide placed directly on the surface of a Si substrate as a buffering layer as In₂S₃, AlInS₃, CeInS₃, LaInS₃, CaIn₂S₄, MgIn₂S₄, MnIn₂S₄, BaIn₂S₄, MgS, CaS, and MnS. The Si substrate can be used as a bottom electrode, when the electric conductivity is improved by doping the metal sulfide with tin. When a metal sulfide epitaxial thin film is formed directly on the Si substrate surface, preferably the sulfide be sulfur-terminated and a metal thin film of the platinum family be inserted on the buffer layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-3297

(P2002-3297A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.
C 30 B 29/16
H 01 L 27/04
21/822
39/02 ZAA
39/22 ZAA

F I
C 30 B 29/16
H 01 L 39/02
39/22
27/04
ZAAD
ZAAD
C

4 G 0 7 7
4 M 1 1 3
4 M 1 1 4
5 F 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-194688(P2000-194688)
(22)出願日 平成12年6月28日(2000.6.28)
(31)優先権主張番号 特願2000-120908(P2000-120908)
(32)優先日 平成12年4月21日(2000.4.21)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

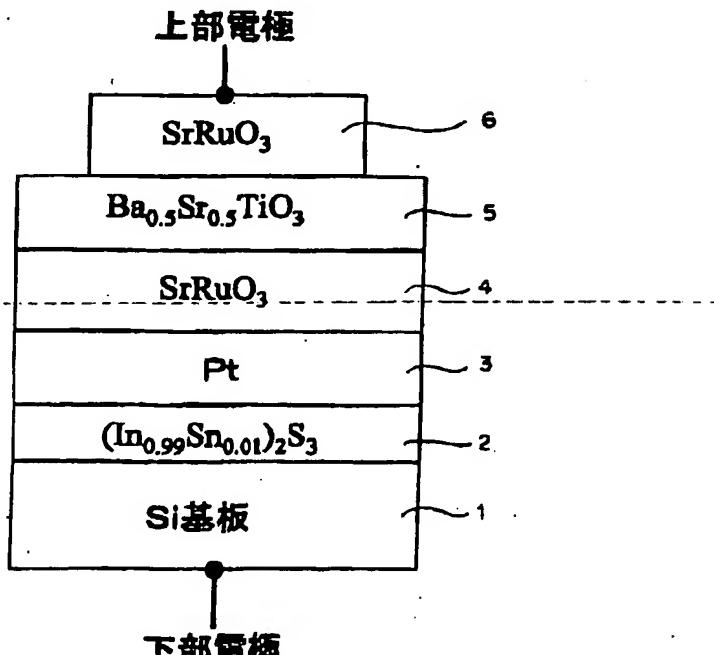
(71)出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(72)発明者 小西 義則
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(74)代理人 100088339
弁理士 徳部 正治
Pターム(参考) 4Q077 AA03 BB10 DA11 ED06 EE03
EF02
4M113 AD35 AD38 CA31
4M114 AA29
5F038 AC02 AC03 AC15 AC18 EZ14
EZ15 EZ17 EZ20

(54)【発明の名称】 酸化物薄膜素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】Si単結晶基板を用い、その上に良質の酸化物エピタキシャル層からなる酸化薄膜の機能膜を成長させた酸化物薄膜素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】Si基板直上に、バッファー層として例えばIn₂S₃、Al₂In₃S₃、Ce₂In₃S₃、La₂In₃S₃、Ca₂In₂S₄、Mg₂In₂S₄、Mn₂In₂S₄、Ba₂In₂S₄、Mg₂S、Ca₂S、Mn₂S等の金属硫化物を介在させ、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させる。金属硫化物に錫をドープして導電性を向上させれば、Si基板を下部電極とすることができます。Si基板直上に硫化物のエピタキシャル薄膜を形成する際、硫黄終端化し、また、バッファー層上に白金族の金属薄膜を挿入すると良い。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン単結晶基板上に酸化物薄膜を製膜した酸化物薄膜素子において、シリコン単結晶基板直上に金属硫化物からなるバッファー層を介在させて酸化物薄膜をエピタキシャル成長させたことを特徴とする酸化物薄膜素子。

【請求項2】インジウム (In) を含む金属硫化物を用いることを特徴とする請求項1に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項3】Mを金属元素、Sを硫黄とするとき、 $(M \cdot [In-x])_2 S_3$ 型の金属硫化物であることを特徴とする請求項2に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項4】硫化インジウム (In₂S₃) を用いることを特徴とする請求項3に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項5】Mがアルミニウム (Al) 、セリウム (Ce) 、ランタン (La) のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項6】Mがアルミニウム (Al) であり、 $(Al \cdot [In-x])_2 S_3$ のxが $0 < x < 0.33$ であることを特徴とする請求項3に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項7】Mを金属元素、Sを硫黄とするとき、 $MI_{n_2} S_4$ 型の金属硫化物であることを特徴とする請求項2に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項8】Mがカルシウム (Ca) 、マグネシウム (Mg) 、マンガン (Mn) 、バリウム (Ba) のいずれかであることを特徴とする請求項7に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項9】金属硫化物に錫がドープされていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の酸化物薄膜素子。

【請求項10】金属硫化物が導電性であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の酸化物薄膜素子。

【請求項11】硫化マグネシウム (MgS) 、硫化カルシウム (CaS) または硫化マンガン (MnS) を用いることを特徴とする請求項1に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項12】金属硫化物からなるバッファー層上に白金族の金属薄膜を製膜したことを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の酸化物薄膜素子。

【請求項13】白金族の金属がロジウム (Rh) 、イリジウム (Ir) 、パラジウム (Pd) 、白金 (Pt) のいずれかまたはこれらの合金であり、その単層膜もしくは複数層の薄膜を製膜したことを特徴とする請求項12に記載の酸化物薄膜素子。

【請求項14】シリコン単結晶基板上に金属硫化物からなるバッファー層を介在させて酸化物薄膜をエピタキシャル成長させた酸化物薄膜素子の製造方法において、シリコン単結晶基板表面のシリコン原子のダングリングボンドを硫黄原子で終端処理した後、金属硫化物からなるバッファー層を形成することを特徴とする酸化物薄膜素

子の製造方法。

【請求項15】シリコン単結晶基板表面を清浄化後、硫黄の蒸気にさらすことを特徴とする請求項14に記載の酸化物薄膜素子の製造方法。

【請求項16】酸化物薄膜がペロブスカイト構造の酸化物であることを特徴とする請求項1ないし13のいずれかに記載の酸化物薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物薄膜を機能膜として利用するキャパシタ、超電導体等の酸化物薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】様々な物理的特性を持つ金属酸化物が新たな材料として見直されている。それらの薄膜をシリコン (以下Siと記す) 基板上に製膜すれば、特異な機能をSiデバイスに付与できる可能性があり、Si単結晶基板を用いた酸化物薄膜研究が世界中で進められている。以下、酸化物誘電体薄膜を機能膜として利用しているキャパシタを例に説明する。

【0003】酸化物単結晶の特性をSi基板上の薄膜で発現させるためには、エピタキシャルな高品質の薄膜を作製しなければならない。しかし、Si基板表面には、大気中にて数nmの厚さの自然酸化膜 (以下SiO₂膜と記す) が生じており、そのSiO₂膜はアモルファス形態をなしているため、良質なエピタキシャル膜を成長させるには、まず清浄なSi基板表面を露出させる必要がある。

【0004】そのプロセスとしては、通常次のような方法がおこなわれる。まず、過酸化水素溶液を使用するいわゆるRCA法を用いて、自然SiO₂膜、金属不純物、パーティクル等を除去する。次に洗浄したSi基板を超高真空製膜室に入れ、基板温度をおよそ800°C以上に加熱して、洗浄工程、製膜室搬入工程で発生するSiO₂膜を気化させて除去する [例えば、Ishizaka, A. and Shiraki, Y. ジャーナルオブエレクトロケミカルサイエンティズ, 133巻, 666頁, (1986年) 参照]。

【0005】清浄化したSi基板表面に、金属酸化膜を製膜する際にも、表面に再びSiO₂膜を成長させないための工夫が必要となる。例えば、Siより酸化され易い金属の酸化物を、目的の酸化物薄膜とSi基板との間にバッファー層として、低い酸素分圧にて製膜することにより達成される。そのような金属酸化膜として、酸化セリウム (CeO₂) 、酸化ジルコニウム (ZrO₂) 、酸化イットリウム (Y₂O₃) 、イットリウム安定化酸化ジルコニウム (YSZ) 、酸化マグネシウム (MgO) 、酸化マグネシウムアルミニウム (MgAl₂O₄) などがSi基板上にエピタキシャル成長可能であると報告されている [Harada Keizo, Nakanishi Hidemori, Itozaki Hideo and Yazu Shuji, ジャパンーズ

3

ヤーナルオブアプライドフィジックス誌, 30巻, 934-938 頁, (1991年)、Inoue Tomoyasu他, 同誌, 32巻, 1765-1767 頁, (1993年)、Fukumoto Hirofumi, Imura Takeshi and Osaka Yukio, アプライドフィジックスレターズ誌, 55巻, 360-361 頁, (1989年)、Fork, D. K., Fenner, D. B., Connell, G. A. N., Phillips, J. M. and Geballe, T. H., 同誌, 57巻, 1137-1139 頁, (1990年) 参照)。

【0006】但し、上記のバッファー層用金属酸化膜は、いずれも絶縁体的な電気伝導度を示すために、Si 基板と目的の金属酸化物薄膜との電気的な導通は途絶えてしまう。従って、Si 基板自体を下部電極として用いることはできない。最近、Si 基板上にバッファー層無しで、しかも SiO_2 膜を生じさせずに強誘電体であるチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$ 、以下STOと記す) 膜を直接成長させる技術が報告された (McKee, R. A., Walker, F. J. and Chisholm, M. F., フィジカルレビュー・レターズ誌, 81巻, 3014-3017 頁, (1998年) 参照)。

【0007】その方法は、プロセスが難しいという問題の他に、後工程で酸素雰囲気中の熱処理をする際、STO膜が酸素を透過し、STO膜とSi 基板との間に SiO_2 膜を生じてしまうという難点がある。一方、バッファーレー層として窒化チタン (以下TiNと記す) 膜を用いる方法が提案されている。TiN膜は導電性があり、代表的な強誘電体酸化物であるペロブスカイト形酸化物の平均的な格子定数 (約0.4 nm) に近い格子定数0.424 nmの立方晶をなすことから、多くの研究がなされている。

【0008】Si 基板上に酸化物強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる場合、まずRCA法等の方法でSi 表面の自然酸化膜 (SiO_2) を除去し、Si の清浄表面を形成する。ところが、製膜装置内に残留炭素原子が存在すると、一旦清浄な面が形成されたSi 表面に炭素原子が吸着し、最表面に炭化珪素 (SiC) 膜を形成し易いことが報告されている [例えば Yoshimoto M., Nagata H., Tsukahara T. and Koinuma H., ジャパンニーズジャーナルオブアプライドフィジックス誌, 29巻, L119-9 頁 (1990年) 参照]。

【0.0.0-9】-Si の清浄表面が再び炭素で汚染されないようにするには、製膜装置を十分に空焼きし、炭素源を枯らすことが必要である。そのためには基板温度が800°Cの場合、およそ 1×10^{-6} Pa より高真空に製膜装置を維持しなければならない。また、Si の洗浄工程の最後にフッ酸 (HF) で洗浄し、Si 表面のダングリングボンドを水素終端化することが良くおこなわれている。それにより、800°C程度の高温にすることなく、Si 表面上に SiO_2 膜が生成されない状態をしばらく (30分程度かそれ以上) 保つことができるといわれている [例えば Morita M., Ohmi T., Hasegawa E., Kawakam 50

I. M. and Suma K., アプライドフィジックスレターズ誌, 55巻, 562 頁 (1989年) 参照]。

【0010】この方法は、ダングリングボンドを持った活性なSi 表面を他の原子で終端化してやり、表面を安定化させていると考えられる。この様にSi 表面を安定化させて、良質の薄膜を形成する試みには、Si 表面のテルル (Te) 終端化が試みられた報告もある [例えば

橋口, 中西, 1990年応用物理学会講演予講集, 28a-T-6 参照]。他に、知京らはSi 表面の炭素 (As) 終端化をおこなっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの方法にも問題点が幾つかある。まず、TiN膜はその上に酸化膜を製膜する際に十分な酸素バリアにならないことである。そのため酸素がTiN膜を透過し、Si 基板表面に達すると、絶縁体である SiO_2 膜を生じ、電気伝導性を損なってしまう。

【0012】この問題に対する解決策としてYanase, Sanoらは、TiN膜の酸素バリア性を高めるためにTiN

20 にアルミニウム (Al) を添加した $Ti_{1-x}Al_xN$ 膜を用いた [Yanase Naoko, Sano Kenya, Abe Kazuhiko and Kawakubo Takashi, ジャパンニーズジャーナルオブアプライドフィジックス誌, 37巻, L151-L153 頁, (1998年) 参照]。しかし、その論文中に示されているように、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 膜/Si 基板界面は、原子の並びの乱れたアモルファス層をしており、良質のエピタキシャル層を成長することができなかった。その原因是、論文によると $Ti_{1-x}Al_xN$ 膜とSi 基板との2.2%を超す程大きい格子定数の相違のためとされている。

【0013】もう一つの問題点は、Si の窒化物の生成ギブスエネルギーが、Ti の窒化物の生成ギブスエネルギーよりも小さく、Si の窒化物の方が安定なことである。298°Cで比較すると、TiNの生成ギブスエネルギーが、-309.6 KJ/molであるのに対し、 Si_3N_4 のそれは-642.7 KJ/molである。そのためには、Si 基板表面が窒化されてシリコン窒化物 (Si_3N_4) を生じ、界面にアモルファス層がでてしまう。

【0014】実はSi の窒化物の生成ギブスエネルギーは、他のほとんどの金属のそれに比べ相当に低く、Si

基板上に何かの金属の窒化膜を形成しようとすると、ほとんどの場合、界面への Si_Nx の生成を回避できないと考えられる。その他のバッファーレー層として弗化ストロンチウム (SrF_2) や弗化カルシウム (CaF_2) のような弗化物を用いる試みもなされている [例えば Moon, B. K. and Ishihara, H., マテリアルズリサーチソサエティシンポジウムプロシーディング, 341巻, 113-118 頁, (1994年) 参照]。しかし、窒化物と同様にSi の弗化物の生成ギブスエネルギーもかなり低いために、良いバッファーレー層にはなりえない。

【0015】硫化物をバッファーレー層に用いる場合、それ

らのSi表面の水素終端法や砒素終端法は適切でない。水素終端化や砒素終端化されたSi表面は、数百℃で水素や砒素を放してしまうと言われている。そうすると、600℃以上の基板温度での製膜の際に、炭素のSi表面への吸着は起こってしまうと考えられる。Te終端法はどの程度技術的に確立されているかは不明であるが、仮にSi基板上に高温で吸着されたままであるとすると、硫化物の成長の邪魔になると考えられる。

【0016】このような状況に鑑み本発明の目的は、バッファーレイ/ Si基板界面にアモルファス層をなさず、導電性で、しかもバッファーレイ層製膜後の酸素雰囲気中の熱処理の際にも、酸素バリアとして働いて SiO₂膜の生成を防ぐようなバッファーレイを備えた金属硫化物薄膜素子およびその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明ではバッファーレイに、Siと格子定数が近く、Siよりも硫化され易い金属の硫化物を用いる。すなわち、Si単結晶基板上に酸化物薄膜を製膜した酸化物薄膜素子において、Si単結晶基板直上に、Siの硫化物よりも安定な金属硫化物を介在させて酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるものとする。

【0018】Siの硫化物をつくる生成ギブスエネルギーは比較的低いが、それより安定な金属硫化物をバッファーレイ層として介在させて酸化物薄膜をエピタキシャル成長させれば、酸化物薄膜がアモルファス状態とならずにはエピタキシャル成長することができる。特に、硫化物としてインジウム(In)を含む金属硫化物を用いると良い。

【0019】例えばMを金属元素、Sを硫黄とすると、(M_xIn_{1-x})₂S₃型の金属硫化物の一つである硫化インジウム(In₂S₃)の生成ギブスエネルギーは-412.5kJ/molであり、Siの硫化物のそれ(-206.5kJ/mol)に比べて低く、安定である。また、In₂S₃の結晶型は欠陥スピネル型の立方晶(Fd3m)であり、その格子定数は1.0734nmである。その半分とSiのそれ(0.5430nm)とは僅かに、-1.25%のミスマッチであって、エピタキシャル成長に適している。

【0020】In₂S₃のIn原子の二つ或いは二部を別の金属原子で置きかえた(M_xIn_{1-x})₂S₃型の硫化物をバッファーレイ層として用いることもできる。In₂S₃は、二つの等価なIn原子を含むため結晶の対称性に関する自由度が大きく、前記の欠陥スピネル型の立方晶以外に、斜方晶、正方晶、六方晶と様々な結晶型を取りうる。単結晶シリコン基板上にエピタキシャル成長させるときは、シリコン基板の原子配列に整合して立方晶をとると考えられるが、その薄膜成長条件が狭いことが懸念される。

【0021】(M_xIn_{1-x})₂S₃型の硫化物とする

ことによって、自由度を低下させることが可能になり、欠陥スピネル型の立方晶が得られ易くなつて、構造的に安定で、In₂S₃よりもエピタキシャル成長が起きやすいバッファーレイ層とができる。特にMがアルミニウム、セシウム、ランタンのいずれかであることが良い。

【0022】シリコンより硫化物がをつくる生成ギブスエネルギーが低い、すなわち生成ギブスエネルギーが負で、その絶対値が大きく、安定な硫化物を作る元素は、

10 アルミニウム(Al)、バリウム(Ba)、ベリリウム(Be)、カルシウム(Ca)、セリウム(Ce)、インジウム(In)、ランタン(La)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、ナトリウム(Na)、ストロンチウム(Sr)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)である。

【0023】これらの元素中でInに置き代わつて欠陥スピネル構造をとり、Si基板の格子定数に近い化合物を作るのは、Al、CeとLaである。Al、Ceの硫化物の生成ギブスエネルギーは、それぞれ-714kJ/mol、-451.5kJ/molである。Laの硫化物の生成ギブスエネルギーは、-1000kJ/molより低いと考えられる。これらの値は、Inの硫化物の生成ギブスエネルギー-412.5kJ/molより低く、勿論、Siが硫化物をつくる生成ギブスエネルギー-206.5kJ/molよりはるかに低いため、バッファーレイ/Si界面において硫黄原子がSiの方に拡散していく可能性は低い。

【0024】Siより硫黄との結合エネルギーの大きい上記の元素の金属原子で、In₂S₃のIn原子の一つ或いは一部を置きかえた硫化物、具体的には、硫化インジウムアルミニウム(Al_xIn_{1-x})₂S₃、硫化インジウムセリウム(CeIn₂S₃)、硫化インジウムランタン(LaIn₂S₃)をバッファーレイ層に利用する。

(Al_xIn_{1-x})₂S₃、CeIn₂S₃、LaIn₂S₃は、In₂S₃と同じ欠陥スピネル構造を持つ立方晶で、格子定数はそれぞれ、1.07426nm(x=0.22)、1.0839nm、1.0881nmであり、その半分はSi基板の格子定数0.5341nmとの差は、それぞれ-1.1%、-0.2%、+0.2%であり、非常に小さい。このように格子定数の一致が良いことから、エピタキシャル成長したバッファーレイ層を形成する上で有利である。

【0025】Mがアルミニウム(Al)のときは、(Al_xIn_{1-x})₂S₃のxが0<x<0.33であるものとする。xの増大とともに(Al_xIn_{1-x})₂S₃の格子定数は小さくなる。x>0.33であると、その格子定数の半分とSi基板の格子定数との差が-1.5%以上になって、エピタキシャル成長が困難になる。

【0026】上に記したようにIn₂S₃の結晶格子は、欠陥スピネル型で格子定数は1.0724nmの立方

品である。 $(Al:In_{1-x})_2S_3$ 、 $CeInS_3$ 、 $LaInS_3$ も同じ欠陥スピネル型の構造をもつ。本来のスピネル型格子構造の単位格子の原子配置を図3

(a) に示す。一般的スピネル型分子は AB_2O_4 (A 、 B はそれぞれ金属元素を示す) と表記され、図3 (a) の単位格子は、この分子を8分子分含有している。また一般的スピネル型分子での金属元素と六価元素との原子比は3:4である。

【0027】 In_2S_3 の場合、A金属元素、B金属元素が同じIn元素で、酸素原子の替わりに硫黄原子が配置され、単位格子から2つと2/3個のInが抜けて、Inを21と1/3個、Sを32個含有した、InとSの元素比が2:3の構造、すなわち欠陥スピネル構造を持つ。 $(Al:In_{1-x})_2S_3$ 、 $CeInS_3$ 、 $LaInS_3$ の場合は、 In_2S_3 のInの一部が、それれAl、Ce、Laに置き換わった構造である。

【0028】 In_2S_3 の結晶において、どの位置にあるInが欠損するかは不定である。また、 $(Al:In_{1-x})_2S_3$ 、 $CeInS_3$ 、 $LaInS_3$ も同様である。従って欠陥スピネル構造は、その欠陥を有するが故にエピタキシャル成長する薄膜成長条件が狭くて不都合を生じることが懸念される。また、その上に酸化物を成長させる際に、欠陥を伝って酸素が深くまで浸透する可能性があり、酸素バリア性からも問題を生じる恐れがある。

【0029】そこで本発明では、バッファー層に、欠陥の無いスピネル構造の硫化物を用いることを考えた。すなわち、バッファー層をMを金属元素、Sを硫黄とするとき、 MIn_2S_4 型の金属硫化物とするものとする。特にMがカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、バリウム(Ba)のいずれかであることが良い。

【0030】Siよりも硫化され易い金属を含むスピネル構造の MIn_2S_4 型の硫化物で、しかもSiとのミスマッチが小さいものとしては、硫化インジウムカルシウム(以下CaIn₂S₄と記す)または硫化インジウムマグネシウム(以下MgIn₂S₄と記す)または硫化インジウムマンガン(以下MnIn₂S₄と記す)が挙げられる。

【0031】CaIn₂S₄はスピネル型の格子定数が1.0774nmの立方晶である。その格子定数の半分はSiの0.5431nmに比べ、-0.8%と大変良く一致し、 In_2S_3 のそれ(-1.3%)よりも良い。MgIn₂S₄もスピネル型の格子構造を持ち、格子定数が1.0687nmの立方晶である。その格子定数の半分はSiのそれに比べ、-1.6%であり、比較的良好。MnIn₂S₄もスピネル型の格子構造を持ち、格子定数が1.0694nmの立方晶である。その格子定数の半分はSiのそれに比べ、-1.5%であり、比較的良好。

【0032】BaIn₂S₄はスピネル型ではないが、 $PbGa_2Se_4$ 型の斜方晶でありその格子定数は、1.084nm、0.6556nm、1.0885nmである。a軸、c軸の格子定数の半分とSiとのミスマッチは小さく、特に単位格子のac面の面積は、Siの2×2の格子の面積との差は0.01%より小さい。Ca、Mg、Mn、Baが硫化物をつくる生成ギブスエネルギーは、それぞれ-477.4kJ/mol、-341.8kJ/mol、-218.4kJ/mol、-456kJ/molと、それぞれSiのそれよりも低いため、バッファー層/Si界面において硫黄原子はSiの方に拡散していく可能性は低い。また、格子定数の一致が良いことからエピタキシャル成長したバッファー層を形成する上で有利である。CaIn₂S₄、MgIn₂S₄、MnIn₂S₄は欠陥の無いスピネル構造を取るのでエピタキシャル成長する薄成長条件が広くなる。工業的には容易に高品質薄膜が得られ易くなる利点がある。

【0033】金属硫化物が導電性であると良い。これらの材料電気伝導性を有するかどうかは不明であるが、導電性であれば、Si基板を酸化物薄膜素子の電極の一部として利用することができる。金属硫化物($MxIn_{1-x})_2S_3$ または MIn_2S_4 に銅をドープするものとする。

【0034】Inが銅(Sn)と周期律表において隣合わせで原子半径が似通っていることから、SnをドープしてInと置換し導電性を向上させることができある。Si基板を酸化物薄膜素子の電極の一部として利用する場合、銅をジープした導電性のバッファー層を用いることができる。他に、硫化マグネシウム(MgS)、硫化カルシウム(CaS)、硫化マンガン(MnS)を用いても良い。

【0035】MgSの生成ギブスエネルギーは-341.8kJ/molと低く、また、その格子定数は、立方晶で0.5200nmである。Siの格子定数とのミスマッチは、-4.4%である。CaSの場合は、生成ギブスエネルギーは-477.8kJ/molと低く、また、その格子定数は、立方晶で0.5695nmである。Siの格子定数とのミスマッチは+4.9%である。MnSの生成ギブスエネルギーは-218.4kJ/molと低く、また、その格子定数は、立方晶で0.5224nmである。Siの格子定数とのミスマッチは、-3.8%である。

【0036】上記の硫化物はいずれも格子定数がSiのそれに近く、ミスマッチが小さいので、Si界面にアモルファス層を形成しない。そのため、それらの硫化物をバッファー層として介在させ、その上にエピタキシャル成長をさせることが可能となる。また、酸化物の生成ギブスエネルギーの方が、硫化物のそれよりも低いため、酸化雰囲気中ではそれら自身が酸化を受ける。よって硫化物のバッファー層は酸素バリアーとしても作用する。

【0037】Si基板上に形成した金属硫化物からなる

バッファー層上に白金族の金属の単層膜もしくは複層膜をエピタキシャル成長させると良い。具体的には、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) が適する。それらの金属は、白金族に属する貴金属でみな酸化されにくく、硫化もされにくくと考えられる。またそれらの金属は、面心立方格子の構造をとり、格子定数はそれぞれ 0.38031 nm、0.3839 nm、0.3890 nm、0.3923 nm である。それらの格子定数は、Si の格子定数の $\sqrt{1/2}$ (0.3840 nm) に大変近い。硫化物のバッファー層を Si の格子定数と近くなるように選んだ場合、硫化物とそれら金属の格子定数のマッチングを良くすることができる。よって、Si 基板上にエピタキシャル成長した硫化物バッファー層上にそれら金属薄膜をエピタキシャル成長させることができ。その直上に酸化物層を形成すれば、酸化物層の下地の界面は安定する。また、代表的なペロブスカイト型酸化物は、0.39 nm の格子定数を持つ。それに対してもこれら金属の格子定数は良いマッチングを示すので、エピタキシャル酸化物薄膜を製造することができる。

【0038】金属薄膜上に酸化物層を成長させる際、酸素を導入するために金属薄膜を越えて硫化物のバッファー層にまで酸素が達する可能性がある。しかし、硫化物のバッファー層自身が酸化され、その下の Si 基板にまで酸素が達しないので、絶縁性の SiO₂ 層の発生が防がれる。また、硫化物のバッファー層が酸化され、格子が乱されても金属薄膜は既にエピタキシャル成長し、単結晶化しているので、酸化物層の結晶性に影響は及ぼさない。

【0039】シリコン単結晶基板上に金属硫化物からなるバッファー層を介在させて酸化物薄膜をエピタキシャル成長させた酸化物薄膜素子の製造方法としては、シリコン単結晶基板表面のシリコン原子のダングリングボンドを硫黄原子で終端処理した後、金属硫化物からなるバッファー層を形成するものとする。具体的な方法としては、Si 表面の清浄化をおこなった後、Si 表面を $10^{-6} \sim 10^{-4}$ Pa 程度の硫黄の蒸気にさらすものとする。

【0040】そのようにすれば Si 表面が、硫黄で終端化され、炭素の吸着を防止できる。前に述べた RCA 法や水素終端の方法で Si 清浄表面を形成する。引き続き硫黄の蒸気が $10^{-6} \sim 10^{-4}$ Pa 程度充満している酸化物薄膜成長槽に Si 基板を移送する。その槽に 1 分間放置すると Si 表面は、1 単原子層の硫黄原子で覆われる。その後、硫化物のバッファー層を形成する。

【0041】Si の硫化物をつくる生成ギブスエネルギーは、-206.5 kJ/mol であり、Si が炭素と結びつき炭化珪素 (以下 SiC と記す) を形成する生成ギブスエネルギーの約 -60 kJ/mol よりも低い。よって Si 表面は炭素より硫黄と結合しやすい。すなわち、真空装置に僅かに炭素が残っていたとしても、Si 表面はそれより

も結合力の強い硫黄と結合するため、先に述べた真空中まで製膜装置を維持する必要は無くなり、SiO の蒸発する 1×10^{-4} Pa 程度にすれば良くなる。この圧力はおよそ 1 L (ラングミュア) と呼ばれ、ガスの吸着係数を 1 とすれば、基板表面は約 1 秒間にガス原子の単一層で覆われてしまう圧力である。よって、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa 程度の硫黄雰囲気に Si 基板を晒すことにより、1 分間程度で Si の硫化物が形成される。表面の Si が硫黄と結合しても、硫黄がその下の Si 原子にまで拡散するにはもつと時間がかかるので、表面には単一層だけ生成し、それ以上のシリコン硫化物 (Si₂S) は生成しない。Si 表面は 1 単原子層の硫黄原子で覆われた後に硫化物のバッファー層を形成すると、バッファー層結晶粒界の発生を抑える作用もある。

【0042】例えば、スピネル型の硫化物を例にとって説明する。図 3 (b) は、スピネル型の硫化物の単位格子を (001) 面に平行な 8 層に分けて見た原子配列図である。下から第 2、第 4、第 6、第 8 層目は硫黄が 8 個含まれる。Si (100) 面上の同一領域内にも最表面に Si が 8 個存在する。そして最表面の Si は、ダングリングボンドをそれぞれ 2 つずつ持つ。

【0043】硫黄原子も結合手を 2 本持つので、スピネル構造の硫黄原子は丁度、Si のダングリングボンドを終端することができる。ただし、Si 原子の配列には、90 度ずれて異なる 2 種類がある。よって、それにより第 2、第 6 層目が Si 最表面の直上に来るのか、第 4、第 8 層目が Si 最表面の直上に来るのかが決まる。仮に第 2、或いは第 6 層目から成長するとする。そのどちらから成長するのかは、2 つが結晶学的に等価であるためにそこまでは決まらない。しかし、8 層ある内の 2 層まで最初の成長面が決まることにより、成長面の違うものの同士の結晶島がぶつかりあうために発生する結晶粒界の発生を抑える作用が幾分あると考えられる。特に酸化物薄膜がペロブスカイト構造の酸化物であれば、強誘電体特性等の特異な特性をもち、酸化物薄膜素子として有用なものが多い。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【実施例 1】図 1 は、本発明の一実施例である強誘電体キャバシタの模式的断面図である。Si 基板 1 上に、バッファー層 2 として 1% の錫を含む硫化インジウム [(In_{0.99}Sn_{0.01})₂Si]、導電層 3 として白金 (以下 Pt と記す)、格子調整層 4 としてルテニウム酸ストロンチウム (SrRuO₃、以下 SRO と記す)、強誘電体層 5 としてチタン酸バリウムストロンチウム [(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃、以下 BSTO と記す]、上部電極 6 として SRO が、この順に積層されている。バッファー層 2、導電層 3、格子調整層 4、強誘電体層 5、上部電極 6 の厚さはいずれも約 100 nm であ

る。

【0045】格子調整層4のSROは導電性であり、また、擬ペロブスカイト立方晶とすると、その格子定数は0.3928nmであり、0.3923nmのPtと0.3952nmのBSTOとを連続的に接続させる作用をする。図1の強誘電体キャバシタの製造方法を以下に詳しく述べる。まず、Si基板1を通常のRCA法で洗浄する。具体的には硫酸(H₂SO₄)と過酸化水素水(H₂O₂)との混合液、希硫酸(HF)、アンモニア水(NH₄OH)と過酸化水素水(H₂O₂)との混合液、塩酸(HCl)と過酸化水素水(H₂O₂)との混合液を用いて順次処理し、水洗する。

【0046】処理後のSi基板1を、スパッタ製膜装置のチャンバーに入れ、 1×10^{-6} Paの真空中のもとでSi基板1を約850°Cに加熱する。その後、基板温度を600°Cに下げ、前記組成のバッファー層2を厚さ10nm製膜する。1%錫(Sn)に置換されたIn₂S₃は低抵抗となる。引き続きスパッタ製膜装置内で、導電層3のPtを厚さ100nm製膜する。Ptの格子定数は、0.3928nmであり、前記In₂S₃の格子定数1.0724nmの1/2の更に1/2にほぼ相当する。すなわちPtの[100]方向がIn₂S₃の[110]方向に平行な原子配列をとるエピタキシャル成長をする。また、PtをIn₂S₃の上に製膜することで、続く格子調整層4、強誘電体層5の酸化物薄膜の製膜においてもエピタキシャル成長を可能にする。

【0047】続いてスパッタ法により、格子調整層4のSRO膜を100nm製膜する。更に、スパッタ法により、強誘電体層5のBSTO膜を100nm製膜する。その上に、上部電極6として再びSRO膜を100nm製膜する。製膜は、金属膜マスクを用いて選択的におこなっても良いし、或いは製膜後に適当なフォトエッチングを施しても良い。BSTO膜の上下にSRO膜を用いたのは、上記の格子整合の他に、BSTO膜の界面での酸素欠損を防ぐ目的もある。

【0048】このようにして、BSTO膜を誘電体とするキャバシタを作製した。Si基板1を下部電極とし、上部電極6との間に電圧を印加して測定したところ、BSTO膜の誘電率として約700の値が得られた。また、 $0.3\text{MV}/\text{cm}$ の電界強度における漏れ電流は、約 $1 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

【実施例2】実施例1と同様な製造方法により、バッファー層2としてIn₂S₃の代わりにInの1%の錫を含むLaIn_{0.99}Sn_{0.01}S₃を挟んだ、BSTO膜を誘電体とするキャバシタを作製した。

【0049】Si基板1を下部電極とし、上部電極6との間に電圧を印加して測定したところ、BSTO膜の誘電率として約710の値が得られた。 $0.3\text{MV}/\text{cm}$ の電界強度における漏れ電流は、約 $5 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

【実施例3】図2は、本発明の別の実施例の強誘電体キャバシタの模式的断面図である。

【0050】Si基板1上に、バッファー層2として1%の錫を含むCa(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄、導電層3としてPt、格子調整層4としてSRO、強誘電体層5としてBSTO、上部電極6としてSROが、この順に積層されている。バッファー層2、導電層3、格子調整層4、強誘電体層5、上部電極6の厚さはいずれも約100nmである。

【0051】格子調整層4のSROは導電性であり、また、擬ペロブスカイト立方晶とすると、その格子定数は0.3928nmであり、0.3923nmのPtと0.3952nmのBSTOとを連続的に接続させる作用をする。図2の強誘電体キャバシタの製造方法を以下に述べる。Si基板を実施例1と同様にRCA洗浄法で洗浄する。

【0052】処理後のSi基板1を、スパッタ製膜装置のSi清浄表面を得るためのチャンバーに入れ、 1×10^{-5} Paの真空中のもとでSi基板1を約800°Cに加熱する。次に硫化物を生成するチャンバーに移送する。 1×10^{-5} Paの硫化蒸気でチャンバーを満たし、1分間基板温度800°Cで放置する。その後、基板温度を600°Cに下げ、Ca(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄を厚さ100nm製膜する。1%錫(Sn)に置換されたCa(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄は低抵抗となる。

【0053】引き続きスパッタ製膜装置内で、導電層3のPtを厚さ100nm製膜する。Ptの格子定数は、0.3923nmであり、CaIn₂S₄の格子定数1.0724nmの1/2の更に1/2にほぼ相当する。すなわちPtの[100]方向がCa(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄の[110]方向に平行な原子配列をとるエピタキシャル成長をする。また、PtをCa(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄の上に製膜することで、続く格子調整層4、強誘電体層5の酸化物薄膜の製膜においてもエピタキシャル成長を可能にする。Ca(In_{0.99}Sn_{0.01})₂S₄は幾分酸化されてCa(In_{0.99}Sn_{0.01})₂O₄に変化し、格子定数の変化を起こすが、Ptの結晶性には影響を及ぼさない。

【0054】続いてスパッタ法により、格子調整層4のSRO膜を100nm製膜する。SRO膜の格子定数は擬立方晶とすると0.3928nmであり、Ptとマッチする。更に、スパッタ法により、強誘電体層5のBSTO膜を100nm製膜する。BSTOの格子定数は0.395nmであり、これもSRO膜とマッチする。その上に、上部電極6として再びSRO膜を100nm製膜する。BSTO膜の上下にSRO膜を用いたのは、上記の格子整合の他に、BSTO膜の界面での酸素欠損を防ぐ目的もある。

【0055】製膜は、金属膜マスクを用いて選択的におこなっても良いし、或いは製膜後に適当なフォトエッチ

13

ングを施しても良い。このようにして、B S T O膜を
誘電体とするキャバシタを作製した。S I基板1を下部
電極とし、上部電極6との間に電圧を印加して測定した
ところ、B S T O膜の誘電率として約750の値が得ら
れた。0.3MV/cmの電界強度における漏れ電流は、約
 $2 \times 10^{-7} A/cm^2$ であった。S I基板表面の硫黄終端化
処理をおこなったことにより、炭素汚染が無く良質のエ
ピタキシャル膜が成長したためと考えられる。酸化物薄
膜素子としては、ここに記したキャバシタの他に、高温
超伝導体薄膜の製膜にも有効と考えられる。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、バ
ッファー層として金属硫化物を介在させて結晶性の良い
酸化物薄膜をエピタキシャル成長させることにより、シリ
コン単結晶基板上に酸化物薄膜素子を構成するこ
とができる。特に、 $(M_xIn_{1-x})_2S_3$ 型や MIn_xS
型の金属硫化物のようなインジウムを含む金属硫化

14

物、硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫化マンガン
等の導電性の硫化物を用いれば、入手の容易なシリコン
単結晶基板を下部電極として利用でき、酸化物薄膜素子
の適用範囲が格段に広がり、一層の普及を可能ならしめ
るであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる酸化物薄膜素子の断面図。

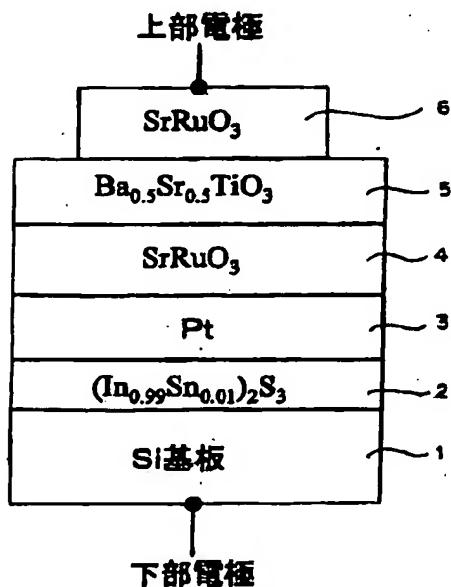
【図2】本発明にかかる別の酸化物薄膜素子の断面図。

【図3】(a)はスピネル構造の単位格子、(b)は
(001)面に平行な8層の原子配列図。

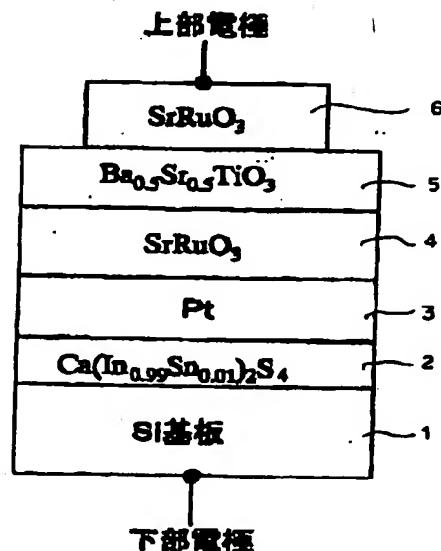
【符号の説明】

- 1 S I基板
- 2 バッファー層
- 3 導電層
- 4 格子調整層
- 5 強誘電体層
- 6 上部電極

【図1】



【図2】



【図3】

